

УДК 674.048.5

О. К. Леонович

Белорусский государственный технологический университет

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ ФЕНОЛЬНОЙ СМОЛОЙ
СО СНИЖЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ ТЕРМООБРАБОТКИ**

Работа посвящена усовершенствованию технологии и состава для модифицирования древесины, в частности, состава, содержащего отход производства фенола кумольным методом и гексаметиленetetрамин.

Недостатком данного состава является длительность его приготовления из-за медленного и ограниченного растворения гексаметиленetetрамина в фенольной смоле – отходах производства фенола кумольным методом, образование твердого комплекса гексаметиленetetрамина с компонентами отходов, который плавится при температуре 35–40°C, что требует подогрева состава перед пропиткой, высокая температура отверждения состава, относительно высокая длительность процесса и низкие предел прочности при статическом изгибе и ударная вязкость.

Для повышения качества модифицированной древесины и снижения температуры и времени термообработки предложено в состав для модифицирования древесины содержащий фенольную смолу – отход производства фенола кумольным методом и гексаметиленetetрамин, ввести дополнительно уксусную кислоту.

Оптимальное содержание компонентов в составе определялось по результатам исследований по β -плану.

Установлено, что присутствие в составе дополнительно 5–7% уксусной кислоты снижает температуру термообработки пропитанной древесины до 120°C вместо 135–138°C и приводит к получению модифицированной древесины с повышенным пределом прочности при статическом изгибе и повышенной ударной вязкости.

Ключевые слова: модифицирование, древесина, фенол, гексаметиленetetрамин, кислота, термообработка.

O. K. Leonovich

Belarusian State Technological University

**WOOD MODIFICATION BY PHENOLIC RESIN WITH REDUCTION
OF TEMPERATURE AND HEAT TREATMENT TIME**

The work is dedicated to the improvement of technology and mixture to modify wood, in particular mixture containing waste product of phenol modify production by cumene method and hexamethylenetetramine. The disadvantage of this mixture is duration of its preparation because of the slow and limited dissolution of hexamethylenetetramine in the phenolic resin-waste production of phenol by cumene method, formation of the solid complex of hexamethylenetetramine with components of waste, which melts at temperature of 35–40°C, which requires mixture heating before impregnation, high temperature of curing, relatively high process duration and low tensile strength at static bending and impact toughness.

To improve the quality of the modified wood and to lower the temperature and time of heat treatment, it is suggested to introduce additional acetic acid in the composition to modify the timber containing phenolic resin-waste product of phenol to cumene method and hexamethylenetetramine.

The optimum components content in the composition was determined by the results research according to β -plan. It is found that the presence of 5–7% of acetic acid in the mixture reduces the temperature of heat treatment of the impregnated wood to 120°C instead of 135–138°C and results in the modified wood with high tensile strength at static bending and increased impact toughness.

Key words: modifying wood, phenol, hexamethylenetetramine, acid, heat treatment.

Введение. Модифицирование древесины позволяет значительно увеличить ее прочность, расширить область применения, особенно при эксплуатации древесины при высокой влажности и при контакте с землей. Древесина, моди-

фицированная фенольной смолой с гексаметилентетрамином, может быть использована для производства деревянных опор линий связи и электропередачи и для других наружных конструкций [1].

Основная часть. В статье проанализированы возможные варианты усовершенствования технологии модифицирования древесины отходами нефтехимического производства. В частности, исследована возможность усовершенствования защитного средства, содержащего отход производства фенола кумольным методом и гексаметилентетрамин, при следующем соотношении компонентов, масс. %: фенольная смола – 93,5–94,5; гексаметилентетрамин – 5,5–6,5 [1].

Недостатком данного состава является длительность его приготовления из-за медленного и ограниченного растворения гексаметилентетрамина в фенольной смоле, образование твердого комплекса гексаметилентетрамина с компонентами отходов, который плавится при температуре 35–40°C, что требует подогрева состава перед пропиткой, высокая температура отверждения состава, относительно высокая длительность процесса и низкие предел прочности при статическом изгибе и ударная вязкость.

Цель работы – повышение качества модифицированной древесины за счет увеличения предела прочности при статическом изгибе и ударной вязкости, снижение температуры и времени термообработки.

Поставленная цель достигается тем, что в состав для модифицирования древесины кроме фенольной смолы – отхода производства фенола кумольным методом и гексаметилентетрамина – добавлена уксусная кислота.

Для приготовления предлагаемого модифицирующего состава компоненты смешиваются в любой последовательности. Для полного растворения гексаметилентетрамина смесь перемешивают 0,5 часа при 40°C или 1,5 часа при 20–22°C.

Результаты исследований представлены в таблице и пояснены примерами 1–5, рис.1–2.

Пример 1. Образцы древесины березы и сосны (по 10 штук) размером 10 × 10 × 150 мм пропитывали составом, содержащим 92,5% фенольной смолы, 5% гексаметилентетрамина, 2,5% уксусной кислоты, способом вакуум-давления. Вакуум 0,085 МПа в течение 20 минут. Давление 1 МПа в течение 1 часа. Образцы подвергали термообработке в течение 1 часа при 90°C и 3 часа при 135°C. Получена древесина березы, имеющая предел прочности при статическом изгибе 168 МПа, ударную вязкость 5×10^{-4} Дж/м², и древесина сосны, имеющая предел прочности при статическом изгибе 142,6 МПа, ударную вязкость $3,3 \times 10^{-4}$ Дж/м².

Примеры 2–8. Пропитку и термообработку древесины проводили при тех же условиях, что и в примере 1, но при других соотношениях компонентов в пропитывающем составе. В таблице представлены значения предела прочности при статическом изгибе и ударной вязкости в зависимости от пропитывающего состава, температуры и времени термообработки для березы и сосны. На рис. 1, 2 отражены изменения прочности модифицированной древесины при статическом изгибе в зависимости от изменения содержания уксусной кислоты, температуры и продолжительности отверждения.

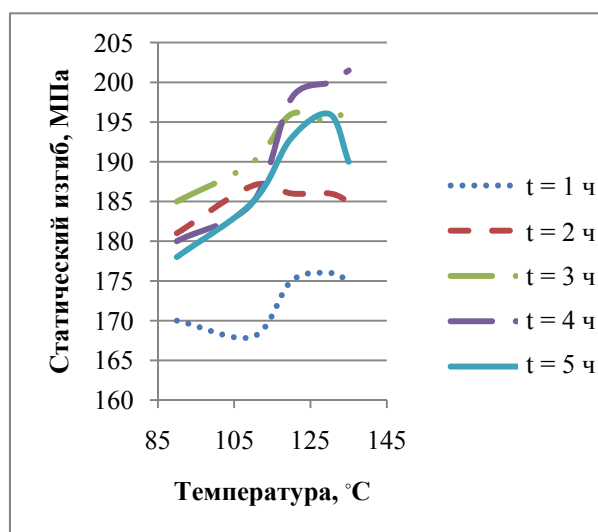


Рис. 1. Температура отверждения образцов березы, пропитанных составом, содержащим 7% уксусной кислоты, при различной продолжительности отверждения (пример 4)

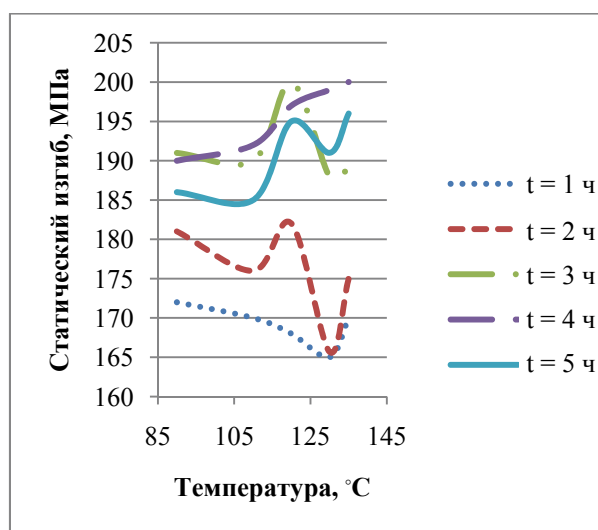


Рис. 2. Температура отверждения образцов березы, пропитанных составом, содержащим 5% уксусной кислоты, при различной продолжительности отверждения (пример 3)

Сопоставительный анализ физико-механических показателей древесины березы и сосны, модифицированной известным и заявляемым составами

Физико-механические показатели древесины, модифицированной известным и заявляемым составами																								
Составы, мас. %																								
Физико-механический показатель	Единица измерения	Температура термо-обработки, °С	Пример 1 (прототип)					Пример 2					Пример 3											
			Фенольная смола		93,5	Фенольная смола		92,5	Фенольная смола		92,5	Фенольная смола		89,0										
			Гексаметилентетрамин		6,5	Гексаметилентетрамин		6,5	Гексаметилентетрамин		5,0	Гексаметилентетрамин		6,0										
			Гексаметилентетрамин			Уксусная кислота			2,5	Уксусная кислота		5,0												
Время термообработки, ч																								
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5		
Береза. Статический изгиб	МПа	90	139	141	145	147	146	150	149	168,3	192	185	172	181	191	190	186							
		110	141	145	158	140	150	165	158	165	170	168	170	176	190	192	185							
		120	140	155	160	155	150	168	165	171	164	160	168	182	200	197	195							
		130	152	161	170	164	160	170	161	169,7	169	170	165	165,7	188	199	191							
		135	151	160	172	171,1	168	169	170	168	175	165	170	175	189	200	196							
Береза. Ударная вязкость	Дж/м² × 10 ⁻⁴	90	3,9	3,28	6,23	4,79	4,5	4,0	4,5	4,13	4,91	4,5	6,1	7,62	7,66	4,65	4,2							
		110	4,0	5,0	6,0	5,0	4,82	4,2	6,0	5,0	6,2	5,5	6,5	7,0	7,0	5,0	5,1							
		120	3,9	4,0	5,0	5,6	4,51	4,5	5,7	6,0	5,91	5,85	6,2	6,7	6,5	6,6	6,6							
		130	3,8	2,08	5,0	5,5	4,9	4,8	5,0	5,85	5,9	5,9	6,1	6,65	6,52	6,5	6,4							
		135	5,0	4,0	5,2	5,5	4,85	5,2	4,9	5,0	5,7	5,7	6,0	6,59	6,6	6,3	6,0							
Сосна. Статический изгиб	МПа	90	115	114,7	130,3	131,9	131	138	149,6	140	135,5	134	130	129	145,6	140	137							
		110	116	122	120	121	121	128	145	130,1	138	137	131	138	145,7	144	135							
		120	126	125	115,5	115,5	114	130	140	139	139	135	128	139	144,5	143	136							
		130	128	141,7	145	141,1	140	131	135	138,9	139	136	131	129,5	145	142	135							
		135	135	130	148,6	142	140	132	137	141	140	137	129	131	145,1	145	138							
Сосна. Ударная вязкость	Дж/м² × 10 ⁻⁴	90	3,3	3,33	4,0	3,68	3,5	4,1	4,12	4,28	3,66	3,5	4,3	4,47	3,86	4,5	4,4							
		110	3,5	3,8	4,0	3,5	3,3	3,9	4,0	4,1	4,0	3,5	4,2	4,3	3,9	3,85	3,8							
		120	3,2	4,1	4,0	3,15	3,0	3,8	4,1	4,2	4,0	3,9	4,1	4,2	4,0	3,9	3,9							
		130	3,1	4,18	4,26	3,2	3,0	3,5	3,6	3,65	3,6	3,0	4,0	4,13	4,1	4,1	4,0							
		135	3,0	4,0	4,1	3,1	3,0	3,4	3,3	3,35	3,4	3,0	3,8	3,3	3,9	4,0	3,9							

Продолжение таблицы

Физико-механические показатели древесины, модифицированной известным и заявляемым составами													
Составы, мас. %													
Физико-механический показатель	Температура термообработки, °С	Единица измерения	Пример 4					Пример 5					
			Фенольная смола					Фенольная смола					
			Гексаметиленetetрамин					Гексаметилентетрамин					
			Уксусная кислота					Уксусная кислота					
			Время термообработки, ч										
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5			
Береза. Статический изгиб	90	170	181	185	180	178	170	147,2	127,2	144	148		
	110	168	187	190	185	185	170	169	168	170	171		
	120	175	186	196	198	193	168	178	194	190	190		
	130	176	186	195	200	196	176	198	201	205	200		
	135	175	185	197	201,5	190	177	199	200	203	200		
Береза. Ударная вязкость	90	5,9	6,1	6,0	6,0	5,5	5,0	5,42	3,0	3,92	3,8		
	110	5,8	6,8	6,4	6,4	6,0	6,5	7,0	6,4	4,5	4,61		
	120	6,0	7,0	6,1	6,1	5,9	5,9	7,1	6,2	5,0	5,1		
	130	5,8	6,7	5,95	5,9	5,6	6,3	8,46	6,5	5,8	5,75		
	135	5,75	5,9	5,85	5,8	5,5	6,1	7,9	6,4	5,8	5,61		
Сосна. Статический изгиб	90	118	128	137	136	130	130	135	120,8	127,1	126		
	110	120	131	138	138	132	125	137	125	124	125		
	120	128	135	140	139	135	128	139	138,4	137	139		
	130	126	130	136	135	130	132	136,4	139	132	132		
	135	125	135	137	138	131	134	137	140	136	136		
Сосна. Ударная вязкость	90	4,1	4,3	4,2	4,0	3,81	3,91	3,91	4,11	3,72	3,7		
	110	3,9	4,3	4,2	4,0	3,85	3,85	3,9	4,2	4,1	4,15		
	120	3,9	4,0	4,1	4,2	3,9	4,41	4,5	4,6	4,5	4,45		
	130	4,0	4,23	4,2	4,0	3,9	4,7	4,7	4,5	4,2	4,21		
	135	3,8	3,9	3,85	3,7	3,5	4,6	4,6	4,4	4,0	4,0		

Из приведенных в таблице данных видно, что:

1) предел прочности при статическом изгибе для березы и сосны при выбранном режиме термообработки практически не зависит от времени термообработки и температуры. Наблюдается лишь слабая тенденция к уменьшению предела прочности при статическом изгибе с увеличением температуры, что связано, по-видимому, с частичным разложением древесины при термообработке (опыты 1, 2, 4, 5). Аналогичная картина наблюдается и для ударной вязкости;

2) предел прочности при статическом изгибе и ударная вязкость зависят в значительной степени от содержания в пропитывающем составе уксусной кислоты: оба показателя увеличиваются с увеличением содержания в растворе уксусной кислоты с 2,5 до 9,0%. При добавлении 2,5% уксусной кислоты предел прочности модифицированной древесины сосны при статическом изгибе возрастает на 9,7%, а модифицированной древесины березы остается на том же уровне. Ударная вязкость для березы и сосны остается на уровне прототипа (сравните примеры 1, 2 и 8). При содержании уксусной кислоты 5% предел прочности при статическом изгибе возрастает для березы на 16–17% и на 6–12% для сосны. Ударная вязкость также возрастает для березы на 9–10%, для сосны на 30–33% в сравнении с прототипом;

3) примеры 1, 2 являются запредельными, так как увеличение предела прочности при статическом изгибе для березы такое же, как у прототипа, хотя для сосны наблюдается увеличение на 9,7%. Ударная вязкость как для березы, так и для сосны остается в этих примерах на уровне прототипа;

4) пример 6 также является запредельным, так как увеличение концентрации уксусной кислоты в составе с 7 до 9% практически не оказывает влияния на предел прочности при статическом изгибе и ударную вязкость как березы, так и сосны;

5) наличие в составе уксусной кислоты позволяет снизить температуру термообработки древесины с 135°C (прототип) до 120°C (предлагаемый состав) для получения оптимальных физико-механических показателей модифицированной древесины;

6) следует также отметить, что присутствие в составе уксусной кислоты в количестве 5–7% приводит к сокращению времени растворения гексаметилентетрамина в 2 раза: 1,5 ч – для предлагаемого состава и 3 ч – для прототипа. Образовавшийся раствор более стабилен, в присутствии уксусной кислоты не выпадает осадок и нет необходимости подогревать раствор перед пропиткой для растворения осадка.

Оптимальным является состав при следующем соотношении компонентов, масс. %: фенольная смола – 87–90; гексаметилентетрамин – 5–6; уксусная кислота – 5–7. Отличительной особенностью состава является присутствие уксусной кислоты, которая способствует более быстрому растворению в фенольной смоле гексаметилентетрамина, снижает температуру термообработки пропитанной древесины до 120°C вместо 135–138°C и приводит к получению модифицированной древесины с повышенным пределом прочности при статическом изгибе и повышенной ударной вязкости, т. е. совместное действие фенольной смолы, гексаметилентетрамина и уксусной кислоты позволяет получить указанный положительный эффект. Использование уксусной кислоты для сокращения времени и температуры термообработки или повышения предела прочности при статическом изгибе и ударной вязкости неизвестно.

Заключение. Установлены с помощью β математического плана оптимальное количество уксусной кислоты – 5–7% к составу, содержащему фенольную смолу и гексаметилентетрамин, которое способствует более быстрому растворению в фенольной смоле гексаметилентетрамина, снижает температуру термообработки пропитанной древесины от 138°C до 120°C. Модифицированная таким образом древесина имеет повышенный предел прочности при статическом изгибе и повышенную ударную вязкость.

Установлена возможность использования уксусной кислоты для сокращения времени и температуры термообработки фенольных соединений, а также повышения физико-механических свойств модифицированной древесины.

Литература

1. Леонович О. К. Технология производства модифицированной древесины для опор линий связи и электропередачи: Дисс. канд. техн. наук. Минск, 1988. 351 с.

References

1. Leonovich O. K. *Tehnologiya proizvodstva modifitsirovannoy drevesiny dlya opor liniy svyazi i elektroperedachi: Diss. kand. tehn. nauk* [Technology of production of modified wood for poles and power lines. Cand. of leg. sci.]. Minsk, 1988. 351 p.

Информация об авторе

Леонович Олег Константинович – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии деревообрабатывающих производств, заведующий научно-исследовательской лабораторией огнезащиты строительных конструкций и материалов. Белорусский государственный технологический университет (22006, Минск, ул. Свердлова 13а, Республика Беларусь. E-mail: OKL2001@mail.ru

Information about the author

Leonovich Oleg Konstantinovich, Ph. D. Engineering, associate professor, Department of technology of wood working production, head of research accredited laboratory of bilding designs and materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: OKL2001@mail.ru

Поступила 20.02.2015